

(51)

Int. Cl. 2:

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**C 07 C 51/54**

C 07 C 53/12

C 07 C 53/26

(11)

**Offenlegungsschrift 28 44 371**

(21)

Aktenzeichen:

P 28 44 371 2-42

(27)

Anmeldetag:

11. 10. 78

(43)

Offenlegungstag:

12. 4. 79

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

11. 10. 77 Japan P 121772-77

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden

(71)

Anmelder:

Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio

(74)

Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Weisert, A., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
8500 Nürnberg u. 8000 München

(72)

Erfinder:

Isshiki, Tomiya, Tokio; Kijima, Yasuhiko; Miyauchi, Yuh;  
Matsudo (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

# KRAUS & WEISERT

2844371

PATENTANWÄLTE

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE  
IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kp@atd  
TELEGRAMM KRAUSPATENT

2003 WK/li

## Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, daß man einen aliphatischen Carbonsäureester oder einen Äther mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von elementarem Nickel oder einer Nickelverbindung, von Jod oder einer Jodverbindung und einer 3-wertigen, organischen Verbindung eines Elements der Stickstoffgruppe umsetzt, wobei das Jod oder die Jodverbindung aus Verbindungen mit den folgenden Formeln (I) bis (IV)

$RX_n$

(I)

worin R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe steht, X für ein Jod- oder Bromatom steht, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, und mindestens eine der n X'-Gruppen ein Jodatom ist,

$J_2$  oder  $J_3^-$

(II)

$RCOJ$

(III)

worin R für eine Alkylgruppe steht, und

$MJ_2$

(IV)

worin M für ein Erdalkalimetall steht, ausgewählt wird und in einer solchen Menge verwendet wird, daß das freie Jod oder die Jodverbindung, die nicht chemisch mit dem Nickel oder der Nickelverbindung oder der organischen Verbindung eines Elements der Stickstoffgruppe kombiniert ist, in einer Menge von minde-

909815/1089

stens 0,2 Mol als elementares Jod pro Mol der Verbindung des Elements der Stickstoffgruppe und pro Mol bzw. Grammatom Nickel oder Nickelverbindung vorhanden ist, und wobei man die Reaktion in Gegenwart eines aliphatischen Carbonsäurelösungsmittels durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Verbindung eines 3-wertigen Elements der Stickstoffgruppe eine organische Stickstoffverbindung verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Jodverbindung in einer Menge von mindestens 0,5 Mol als elementares Jod pro Mol 3-wertiges Element der Stickstoffgruppe und pro Mol bzw. Grammatom Nickel oder Nickelverbindung vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der organischen Verbindung des 3-wertigen Elements der Stickstoffgruppe  $10^{-6}$  bis 10 Mol pro Liter Gesamtmenge des Ausgangs-Carbonsäureesters oder -Äthers und des Lösungsmittels beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Nickels oder der Nickelverbindung  $10^{-6}$  bis 1 Mol pro Liter Gesamtmenge des Ausgangs-Carbonsäureesters oder -Äthers und des Lösungsmittels beträgt.

-3-

# KRAUS & WEISERT

PATENTANWÄLTE

2844371

DR. WALTER KRAUS DIPLOMCHENMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE  
IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/79 70 77-79 70 78 · TELEX 05-212156 kpat d

TELEGRAMM KRAUSPATENT

2003 WK/li

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., Tokyo (Japan)

---

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden

---

909815/1089

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden durch Umsetzung von Carbonsäureestern oder Äthern mit Kohlenmonoxid.

Ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden durch Carbonylierungsreaktion von Carbonsäureestern oder Äthern wird beispielsweise in der US-PS 2 729 651 beschrieben (Reppe-Verfahren). Bei diesem Verfahren muß die Reaktion bei scharfen Bedingungen mit hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden und die Ausbeute ist nicht zufriedenstellend. Um diese Nachteile zu überwinden, wurde in neuerer Zeit ein Verfahren entwickelt, bei dem ein Komplex eines Metalls der Platingruppe, beispielsweise von Rhodium, als Katalysator verwendet wird (JASen 3331/72 bis 3337/72 entsprechend den US-PAen 701 637 bis 701 639, 628 577, 628 578, 628 581 und 628 591). Dieses Verfahren gestattet es, die Carbonylierungsreaktion bei milderen Reaktionsbedingungen als beim Reppe-Verfahren durchzuführen. Es liefert bessere Ausbeuten bei geringeren Mengen von Nebenprodukten. Da jedoch Rhodium- und andere Edelmetallkatalysatoren sehr teuer sind, müssen bei der technischen Durchführung Maßnahmen getroffen werden, um Verluste davon zu vermeiden, indem man die Reduktion des Edelmetallkomplexes zu dem Metall in einer reduzierenden Atmosphäre verhindert ("Chemistry and Chemical Industry", 29(5), Seite 386 (1960)).

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden durch Carbonylierungsreaktion der entsprechenden Carbonsäureester oder Äther bei milden Bedingungen zur Verfügung zu stellen, bei dem billige Katalysatoren verwendet werden, ohne daß die Nachteile auftreten, die bei den bekannten Verfahren vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen aliphatischen

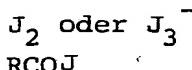
- 4 -  
- 5 -

Carbonsäureester oder einen Äther mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von elementarem Nickel oder einer Nickelverbindung, von Jod oder einer Jodverbindung und einer 3-wertigen, organischen Verbindung eines Elements der Stickstoffgruppe umsetzt, wobei das Jod oder die Jodverbindung aus Verbindungen mit den folgenden Formeln -(I) bis (IV)



(I)

worin R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkylengruppe steht, X für ein Jod- oder Bromatom steht, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und mindestens eine der n X'-Gruppen ein Jodatom ist,



(II)

(III)

worin R für eine Alkylgruppe steht, und



(IV)

worin M für ein Erdalkalimetall steht, ausgewählt wird und in einer solchen Menge verwendet wird, daß das freie Jod oder die Jodverbindung, die nicht chemisch mit dem Nickel oder der Nickelverbindung oder der organischen Verbindung eines Elements der Stickstoffgruppe kombiniert ist, in einer Menge von mindestens 0,2 Mol als Jodelement pro Mol der Verbindung des Elements der Stickstoffgruppe und pro Mol bzw. Grammatom Nickel oder der Nickelverbindung vorliegt, und wobei man die Reaktion in Gegenwart eines aliphatischen Carbonsäurelösungsmittels durchführt.

Erfindungsgemäß werden vorteilhaft aliphatische Carbonsäureester mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und aliphatische Äther mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen als Ausgangsmaterialien verwendet. Beispiele für geeignete Carboxylate sind Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl-, Stearyl- und Cyclohexylester von Es-

2844371

- 5 -  
- 6 -

sigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acrylsäure und Croton-säure. Beispiele für geeignete Äther sind Dimethyläther, Di-äthyläther, Dipropyläther, Methyläthyläther, Methylpropyl-äther, Äthylpropyläther und Cyclohexylmethyläther.

Organische sowie anorganische Nickelverbindungen und elementares Nickel können als Nickel oder Nickelverbindung (Nickel-komponente) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Beispiele hierfür sind Nickelpulver, Nickelacetat, Nickeljodid, Nickelacetylacetonat, Nickelcarbonyl, Nickeldicarbonyl, Nickeldicarbonylbistriphenylphosphin und Nickeltetramethylammoniumjodid.

Beispiele für Jod oder Jodverbindung, ausgewählt aus Substanzen mit den Formeln (I) bis (IV), sind  $J_2$ ,  $KJ_3$ ,  $HJ$ ,  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$ ,  $C_3H_7J$ ,  $C_4H_9J$ ,  $CH_2J_2$ ,  $C_2H_4J_2$ ,  $CH_2JBr$ ,  $CHJ_3$ ,  $C_2H_4JBr$ ,  $CH_3COJ$ ,  $C_2H_5COJ$  und  $CaJ_2$ .

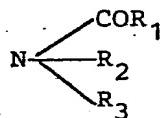
Die 3-wertige, organische Verbindung eines Elements der Stickstoffgruppe (Stickstoffgruppen-Komponente), die erfindungsgemäß verwendet wird, ist eine 3-wertige organische Verbindung von Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon.

Beispiele für geeignete organische Verbindungen von Stickstoff sind organische Stickstoffverbindungen der Formel (V)



worin die Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe stehen, wie z.B. Monomethylamin, Dimethylamin, Butylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Anilin und Dimethylanilin; organische Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

909815/1089

~~-6-~~  
~~-7-~~

(VI)

worin die Substituenten  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gleich oder verschieden sind, und für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe stehen, wie z.B. Dimethylacetamid und Methylphenylacetamid; heterocyclische Stickstoffverbindungen, wie z.B. Pyridin, Hydroxychinolin und Imidazol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, Adiponitril und Benzonitril; und Ammoniumsalze, wie Ammoniumacetat.

Beispiele für organische Verbindungen von Phosphor, Arsen oder Antimon sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), worin N durch P, As oder Sb, ersetzt ist. Einzelbeispiele hierfür sind die Verbindungen Trimethylphosphin, Tributylphosphin, Diphenylphosphin, Triphenylphosphin, Methyl diphenylphosphin, Triphenylarsen und Triphenylstibin.

Auch Komplexe von Verbindungen der Stickstoffgruppe, wie z.B. Komplexe der obengenannten Verbindungen, mit Nickel oder Nickelcarbonyl können für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Einige der aus diesen drei Komponenten zusammengesetzten Katalysatoren sind bereits bekannt (vgl. z.B. die obengenannte US-PS 2 729 651). Für den erfindungsgemäß verwendeten Katalysator ist charakteristisch, daß eine freie Jodkomponente, die sich mit der Nickelkomponente oder der Komponente der Stickstoffgruppe nicht umsetzt, in einer spezifizierten Menge, d.h. in einer Menge von mindestens 0,2 Mol, vorzugsweise mindestens 0,5 Mol, mehr bevorzugt mindestens 1 Mol, als elementares Jod pro Mol der Komponente der Stickstoffgruppe und pro Mol der Nickelkomponente vorhanden ist.

In einigen Fällen setzt sich das Jod oder die Jodverbindung, die erfindungsgemäß verwendet wird, mit den anderen verwende-

ten Katalysatorbestandteilen um. So ist beispielsweise die Möglichkeit gegeben, daß  $\text{CH}_3\text{J}$  sich mit  $\text{P}\phi_3$  (worin  $\phi$  für eine Phenylgruppe steht) unter Bildung einer Oniumjodidverbindung  $(\text{CH}_3\text{P}\phi_3)\text{J}$  umsetzt. In diesem Fall ist es erforderlich,  $\text{CH}_3\text{J}$  in einer solchen Menge zu verwenden, daß die Differenz, die erhalten wird, wenn man die Menge von  $\text{CH}_3\text{J}$ , die sich mit  $\text{P}\phi_3$  umsetzt, von der Gesamtmenge des verwendeten  $\text{CH}_3\text{J}$  abzieht, mindestens 0,2 Mol, vorzugsweise mindestens 0,5 Mol, mehr bevorzugt mindestens 1 Mol, als elementares Jod pro Mol sowohl der organischen Stickstoffgruppenkomponente als auch der Nickelkomponente beträgt.

Anders ausgedrückt, das Jod oder die Jodverbindung gemäß den Formeln (I), (II), (III) oder (IV) sollte als solches in der oben angegebenen Menge vorhanden sein.

Wenn die organische Verbindung der Stickstoffgruppe ein Nitril ist, dann wird angenommen, daß das Jod oder die Jodverbindung gegenüber der Verbindung der Stickstoffgruppe nicht reaktiv ist. In diesem Fall wird die Gesamtmenge des Jod oder der Jodverbindung als die Menge der freien Jodverbindung angenommen.

Für den Fachmann wird ohne weiteres ersichtlich, ob das Jod oder die Jodverbindung sich mit einer gegebenen Art der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten organischen Verbindung der Stickstoffgruppe umsetzt oder nicht.

Wenn die Jodverbindung  $\text{HJ}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{J}_3^-$  oder  $\text{RCOJ}$  ist, dann wird angenommen, daß die Verbindung gegenüber dem Nickel oder der Nickelverbindung, die erfindungsgemäß verwendet werden, reaktiv ist. Die Menge der freien Jodverbindung ist daher die Differenz, die erhalten wird, wenn man die Menge der Jodverbindung, von der man annimmt, daß sie sich mit dem Nickel oder der Nickelverbindung umsetzt, von der Gesamtmenge der Jodverbindung abzieht. Von anderen Jodverbindungen wird nicht angenommen, daß sie gegenüber dem Nickel oder der Nik-

- 8 -  
- 9 -

kelverbindung reaktiv sind. In diesem Fall wird daher die Gesamtmenge einer solchen Jodverbindung als die Menge der freien Jodverbindung angesehen.

Verbindungen, die durch Reaktion des Jod oder der Jodverbindung mit den anderen Katalysatorkomponenten, beispielsweise einer Nickelverbindung, wie  $\text{NiJ}_2$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{NiJ}_4^-$ , oder einer Oniumjodidverbindung, wie  $(\text{CH}_3\text{PO}_3)_2\text{J}$ , gebildet werden, sind in die Definition der erfindungsgemäß verwendeten Jodverbindungen gemäß den Formeln (I) bis (IV) nicht eingeschlossen.

Wenn die Menge der freien Jodverbindung weniger als die oben angegebene Menge ist, dann können bei milden Reaktionsbedingungen keine hohen Ausbeuten erhalten werden.

Wenn die erfindungsgemäß verwendete Nickelverbindung gleichzeitig eine Verbindung der Stickstoffgruppe, beispielsweise eine Verbindung wie Nickeldicarbonylbistriphenylphosphin oder Nickeltetramethylammoniumjodid ist, dann kann sie sowohl als Nickelkomponente als auch als Stickstoffgruppenkomponente verwendet werden. Sofern eine solche Verbindung in den erforderlichen Mengen verwendet wird, braucht keine weitere Verbindung der Stickstoffgruppe oder Nickelverbindung eingesetzt zu werden. In vielen Fällen ist eine solche Verbindung eine Koordinationsverbindung aus Nickel und der Verbindung der Stickstoffgruppe.

Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Nickelkomponente beträgt im allgemeinen  $10^{-6}$  bis 1 Mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Mol, pro Liter Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel kombiniert (wie nachstehend näher erläutert werden wird, kann die erfindungsgemäß Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden). Die Menge der Verbindung der Stickstoffgruppe, die erforderlich ist, um eine stöchiometrische Koordinationsverbindung mit Nickel zu bilden, ist  $10^{-6}$  bis 5 Mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis 10 Mol,

2844371

- 10 -

pro Liter Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel kombiniert. Wie oben angegeben, ist die Menge der Jodkomponente so, daß die Menge des freien Jods oder der Jodverbindung mindestens 0,2 Mol, vorzugsweise mindestens 0,5 Mol, mehr bevorzugt mindestens 1 Mol, ausgedrückt als elementares Jod, pro Mol von jeder der Nickelkomponente oder der Stickstoffgruppenkomponente beträgt. Die Konzentration des Jods oder der Jodverbindung pro Liter Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel kombiniert beträgt  $10^{-6}$  bis 20 Mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis 10 Mol als elementares Jod. Wenn die Konzentration des Katalysators hoch ist, dann neigt die Reaktionsgeschwindigkeit dazu, zuzunehmen.

Die erfindungsgemäße Reaktion kann bei einer Temperatur von 50 bis  $300^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 100 bis  $250^{\circ}\text{C}$ , und einem Kohlenmonoxid-Partialdruck von 0 bis 1000 Atü, vorzugsweise 2 bis 200 Atü, mehr bevorzugt 4 bis 50 Atü, durchgeführt werden.

Das Kohlenmonoxid braucht nicht von hoher Reinheit zu sein. Es kann Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan, Stickstoff, Edelgase, Wasser etc. enthalten. Wasserstoff hindert die Reaktion nicht, sondern neigt vielmehr dazu, den Katalysator zu stabilisieren. Kohlenmonoxid von extrem niedriger Reinheit wird jedoch nicht bevorzugt, da es den Druck des Reaktionssystems erhöht.

Erfindungsgemäß ist es wesentlich, eine aliphatische Carbonsäure als Lösungsmittel zu verwenden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels ist nicht besonders kritisch. Im allgemeinen wird es jedoch in einer Menge von 5 bis 90 Vol-%, vorzugsweise 10 bis 80 Vol-%, verwendet. In Abwesenheit des aliphatischen Carbonsäurelösungs-mittels kann das gewünschte Produkt nicht mit guten Ausbeuten erhalten werden.

909815/1089

- 10 -  
- 11 -

Erfindungsgemäß können Carbonsäureanhydride in hohen Ausbeuten durch Carbonylierung der entsprechenden aliphatischen Carbonsäureester oder Äther (beispielsweise Essigsäureanhydrid aus Methylacetat oder Propionsäureanhydrid aus Äthylpropionat oder Diäthyläther) bei milderen Reaktionsbedingungen bei einem Kohlenmonoxid-Partialdruck von nicht mehr als 50 Atü als bei bekannten Verfahren erhalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren hat daher einen großen technischen Fortschritt.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Reaktor wurde mit 0,58 g Nickelpulver, 6,6 g Triphenylphosphin (abgekürzt als P<sub>0</sub><sub>3</sub>) und 35,5 g CH<sub>3</sub>J als Katalysator, 48 g Essigsäure als Lösungsmittel und 59,2 g Methylacetat als Ausgangsmaterial beschickt. Kohlenmonoxid wurde in den Reaktor eingeleitet. Die Reaktion wurde bei einer Reaktionstemperatur von 200°C und bei einem Gesamtdruck von 58 Atü (Partialdruck von CO 43 Atü) durchgeführt. 5 Std. später wurde der Reaktor abgekühlt. Die Analyse des Reaktionsgemisches ergab 60,4 g Essigsäureanhydrid. Dies zeigt, daß 74,0 % des Ausgangsmaterials in Essigsäureanhydrid umgewandelt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

#### Beispiele 2 bis 11 und Vergleichsbeispiel 1

Es wurde im wesentlichen wie im Beispiel 1 verfahren, wobei die in Tabelle I angegebenen Ausgangsmaterialien, Katalysatoren, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen angewendet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

In Beispiel 4 wurde Methanol zugesetzt. Es wurde bei den Reaktionsbedingungen in Essigsäure umgewandelt und wirkte als Lösungsmittel.

2844371

- 11 = 12 -

In Beispiel 7 ist der Katalysatorbestandteil DBU 1,8-Diaza-bicyclo(5,4,0)-7-undecen.

In Beispiel 11 wurde ein gasförmiges Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff anstelle von nur Kohlenmonoxid verwendet.

909815/1089

- 12 -  
- 13 -

Tabelle I

| Beisp. | Material<br>(Menge, g) | Lösungsmittel<br>(Menge,<br>g) | Ni-Verbind.<br>(Menge, g) | J-Verbind.<br>(Menge, g)    | Verbund. der<br>Elemente der<br>Stickstoff-<br>gruppe (Men-<br>ge, g) | Mol-<br>verh.<br>v.J/Elem.d. | Molverhältn.<br>v.J/Ni<br>N-Gruppe |
|--------|------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|------------------------------------|
| 1      | Methylacetat           | Essigsäure                     | Ni-Pulver                 | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5) | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 22,5                         | 8,9                                |
| 2      | (59,2)                 | (48)                           | (0,58)                    |                             |   |                              |                                    |
| 3      | Methylacetat           | Essigsäure                     | Ni-Pulver                 | CaJ <sub>2</sub><br>(36,8)  | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 22,5                         | 8,9                                |
| 4      | (59,2)                 | (48)                           | (0,58)                    |                             |   |                              |                                    |
| 5      | Methylacetat           | Essigsäure                     | Ni-Acetyl-<br>acetonat    | CH <sub>3</sub> J<br>(19,3) | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 11,1                         | 4,4                                |
| 6      | (59,2)                 | (48)                           | (2,57)                    |                             |   |                              |                                    |
| 4      | Methylacetat           | Methanol                       | Ni-Pulver                 | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5) | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 22,5                         | 8,9                                |
| 5      | (59,2)                 | (25,6)                         | (0,58)                    |                             |   |                              |                                    |
| 6      | Methylacetat           | Essigsäure                     | Ni-Acetyl-<br>acetonat    | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5) | (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> P<br>(4,1)            | 23,0                         | 11,3                               |
|        | (59,2)                 | (48)                           | (2,57)                    |                             |   |                              |                                    |
| 6      | Methylacetat           | Essigsäure                     | Ni-Acetyl-<br>acetonat    | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N<br>(5,1)              | 20,0                         | 4,0                                |
|        | (59,2)                 | (48)                           |                           |                             |   |                              |                                    |

909815 / 1089

2844371

- 13 -  
- 14 -

Fortsetzung Tabelle I

| Beisp. | Reaktionsbedingungen |                      |                            |                           | Ausbeute<br><u>/g, (%)</u> |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
|        | Tempera-<br>tur (°C) | Gesamtdruck<br>(Atu) | CO-Partial-<br>druck (Atu) | Reaktions-<br>zeit (Std.) |                            |
| 1      | 200                  | 58                   | 43                         | 5                         | 60,4<br>(74,0)             |
| 2      | 200                  | 56                   | 43                         | 6                         | 59,3<br>(72,7)             |
| 3      | 200                  | 50                   | 43                         | 10                        | 57,4<br>(70,3)             |
| 4      | 200                  | 66                   | 36                         | 8                         | 59,4<br>(72,3)             |
| 5      | 200                  | 54                   | 40                         | 10                        | 58,0<br>(71,1)             |
| 6      | 200                  | 53                   | 40                         | 10                        | 55,8<br>(68,4)             |

909815 / 1089

2844371

- 15 -

Fortsetzung Tabelle I

| Beisp.             | Material<br>(Menge, g)      | Lösungsmittel<br>(Menge, g) | Ni-Verbindg.<br>(Menge, g)       | J-Verbindg.<br>(Menge, g)                 | Verbindl. des<br>Elementes der<br>Stöksstoff-<br>gruppe (Menge,<br>g) | Molver-<br>hältn.<br>v.J/Element<br>der N-Gruppe |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---|---|--|
| 7                  | Methylacetat<br>(59,2)      | Essigsäure<br>(48)          | Ni-Acetyl-<br>acetonat<br>(2,57) | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5)               | DBÜ<br>(6,1)  | 17,0<br>2,1                                      |
| 8                  | Methylacetat<br>(59,2)      | Essigsäure<br>(48)          | NiJ <sub>2</sub><br>(3,12)       | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5)               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH<br>(3,0)             | 20,9<br>5,1                                      |
| 9                  | Methylacetat<br>(59,2)      | Essigsäure<br>(48)          | Ni-Pulver<br>(1,16)              | CH <sub>3</sub> J<br>(38,6)               | PØ <sub>3</sub><br>(11,6)   | 11,4<br>5,1                                      |
| 10                 | Diäthyl-<br>äther<br>(59,2) | Propion-<br>säure<br>(59,2) | Ni-Acetyl-<br>acetonat<br>(2,57) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J<br>(39,0) | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 22,5<br>8,9                                      |
| 11                 | Methylacetat<br>(59,2)      | Essigsäure<br>(48)          | Ni-Pulver<br>(0,58)              | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5)               | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)  | 22,5<br>8,9                                      |
| Vergl.<br>Beisp. 1 | Methylacetat<br>(107,3)     | --                          | Ni-Pulver<br>(1,16)              | CH <sub>3</sub> J<br>(38,6)               | PØ <sub>3</sub><br>(11,6)   | 11,4<br>5,1                                      |

909815 / 1089

2844371

- 16 -

Fortsetzung Tabelle I

| Beisp.             | Reaktionsbedingungen |                      |                           | Ausbeute<br><u>(g, %)</u> |
|--------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|
|                    | Temperatur (°C)      | Gesamtdruck<br>(Atü) | CO-Partialdruck<br>(Atü)  |                           |
| 7                  | 200                  | 54                   | 40                        | 18      54,9<br>(67,3)    |
| 8                  | 200                  | 54                   | 40                        | 10      58,8<br>(72,1)    |
| 9                  | 160                  | 50                   | 43                        | 10      58,5<br>(71,7)    |
| 10                 | 200                  | 54                   | 40                        | 12      72,9<br>(70,1)    |
| 11                 | 200                  | 68                   | 40<br>(H <sub>2</sub> 10) | 4,8      59,9<br>(73,4)   |
| Vergl.<br>Beisp. 1 | 160                  | 50                   | 40                        | 10      16,1<br>(10,9)    |

909815 / 1089

2844371

- 16 -  
- 17 -

Beispiele 12 bis 14 und Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei die in Tabelle II angegebenen Ausgangsmaterialien, Lösungsmittel, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen angewendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

909815/1089

2844371

18 - 2T -

Tabelle II

| Beisp.             | Material<br>(Menge, g)      | Lösungsmittel<br>(Menge, g) | Ni-Verbindg.<br>(Menge, g) | J-Verbindg.<br>(Menge, g)               | Verbindl. des<br>Elements der<br>Stickstoff-<br>gruppe (Menge,<br>g) | Molverhältn.<br>v.J/Element<br>v.J/Ni | Molverhältn.<br>v.J/Element<br>der N-Gruppe |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---|--|---------------------------------------|---|
| 12                 | Methylacetat<br>(59,2)      | Essigsäure<br>(48)          | Ni-Pulver<br>(1)           | CH <sub>3</sub> J<br>(9)                | PØ <sub>3</sub><br>(12,5)  | 0,91                                  | 0,33  |
| 13                 | Athylacetat<br>(70,5)       | Essigsäure<br>(48)          | Ni-Pulver<br>(0,58)        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J<br>39,0 | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)   | 22,5                                  | 8,9   |
| 14                 | Methylbuty-<br>rat<br>(172) | Buttersäure<br>(70,5)       | Ni-Pulver<br>(0,58)        | CH <sub>3</sub> J<br>(35,5)             | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)   | 22,5                                  | 8,9   |
| Vergl.<br>Beisp. 2 | Methylacetat<br>(59,2)      | Benzol<br>(78)              | NiJ <sub>2</sub><br>(3)    | CH <sub>3</sub> J<br>(4)                | PØ <sub>3</sub><br>(6,6)   | 0,31                                  | 0,12  |

909815 / 1089

-18-  
-19-

Fortsetzung Tabelle II

| Beisp. | Reaktionsbedingungen |                      |                            |                           | Ausbeute<br><u>/g (%)</u>  |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|--|
|        | Temperatur<br>(°C)   | Gesamtdruck<br>(Atu) | CO-Partial-<br>druck (Atu) | Reaktions-<br>Zeit (Std.) |  |
| 12     | 200                  | 56                   | 40                         | 10                        | Ac <sub>2</sub> O<br>(65,1)  |
| 13     | 200                  | 56                   | 40                         | 12                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCOCH <sub>3</sub><br>Ac <sub>2</sub> O<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O<br>29,8 |
| 14     | 200                  | 48                   | 40                         | 12                        | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCOCH <sub>3</sub><br>Ac <sub>2</sub> O<br>(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO) <sub>2</sub> O<br>36,8 |
| 15     | 200                  | 58                   | 40                         | 10                        | Ac <sub>2</sub> O<br>(5,5)   |

Ende der Beschreibung.

909815 / 1000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**